

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-511830

(43) 公表日 平成8年(1996)12月10日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I           |   |
|---------------------------|------|---------|---------------|---|
| C 2 3 C 14/35             |      | 8939-4K | C 2 3 C 14/35 | Z |
| 14/34                     |      | 8939-4K | 14/34         | M |
| 14/35                     |      | 8939-4K | 14/35         | F |
| 14/56                     |      | 8939-4K | 14/56         | E |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願平7-502997  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)6月17日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)12月15日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/06908  
 (87) 国際公開番号 WO95/00677  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)1月5日  
 (31) 優先権主張番号 08/078, 766  
 (32) 優先日 1993年6月17日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP

(71) 出願人 デボジション・サイエンス, インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95401, サンタ・ローザ, テスコニ・コート・386  
 (72) 発明者 パートロメイ, リロイ, アルバート  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95404, サンタ・ローザ, プエナ・ビスタ・ドライブ・540  
 (72) 発明者 リード, トーマス  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95403, サンタ・ローザ, ファルトン・ロード・1435  
 (74) 代理人 弁理士 兼坂 眞 (外1名)

(54) 【発明の名称】 スパッタリング装置

## (57) 【要約】

真空室を使用するスパッタ被覆装置 (10)。基板 (3) を取付け、その上でこの基板を移動させるように適合された移動可能な表面 (2) が室内に設けられる。少くとも一つのマグネトロンスパッタリング装置 (5) が、基板ホルダーに隣接する作業部所に配置され、基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタリングするように適合される。第一の装置によって形成されたプラズマを強化させるためのプラズマ (11) を提供するために、少くとも一つの第二の装置 (6) が、第一の装置に隣接して配置される。

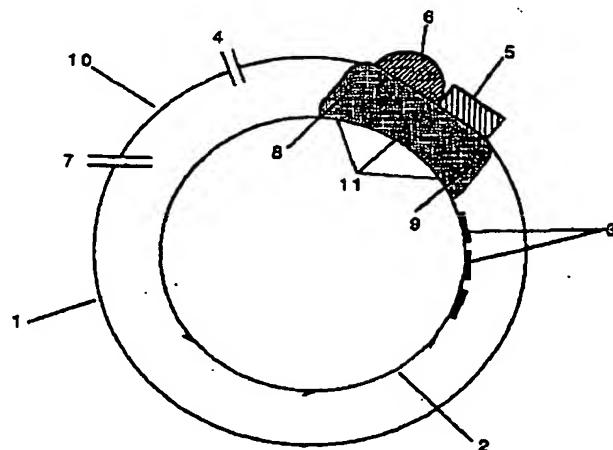


Figure 1

## 【特許請求の範囲】

1. 真空室と、基板を取付け、該基板をその上で移動させるように適合した、前記真空室内の手段と、基板を取り付けるための手段に隣接した作業部所に配置され、前記基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタするように適合された、少くとも一つのマグネトロンスパッタ装置と、前記第一の装置によって形成されたプラズマを強化するためのプラズマを提供するために、前記第一の装置に隣接して配置される少くとも一つの第二の装置とを備え、前記第一の装置と組み合わせた前記第二の装置は、前記第一及び第二の装置のプラズマが単一のプラズマの連続体を形成する反応性雰囲気を提供するように適合され、前記連続体内の自由電子密度は、一貫して少くとも  $10^8/\text{cm}^3$  であり、前記選択された材料を異なる化学的種に転化し、該異なる化学的種への転化の50%以上が前記マグネトロンスパッタ装置において生じる、スパッタ被覆装置。
2. 前記第一の装置と組み合わせた前記第二の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、少くとも部分的に転化するように選択された反応性雰囲気を提供するように適合された、請求の範囲第1項に記載の装置。
3. 前記第一の装置と組み合わせた前記第二の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、

又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、完全に転化するように選択された反応性雰囲気を提供するように適合され、前記転化は、前記第一の装置によって開始される、請求の範囲第1項に記載の装置。

4. 前記マグネトロンスパッタ及び第二の装置が、雰囲氣的且つ物理的に隣接している、請求の範囲第1項に記載の装置。
5. 前記第二の装置が、基板をそのままで清浄化するように適合された、請求の範囲第1項に記載の装置。
6. 前記第二の装置が、附着の間、活性化原子により前記選択された材料をボン

バードするように適合された、請求の範囲第1項に記載の装置。

7. 前記第二の装置が、マイクロ波発生装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

8. 前記第二の装置が、電子サイクロトロン共鳴 (E C R) モードにおいて操作するマイクロ波発生装置である、請求の範囲第7項に記載の装置。

9. 前記第二の装置が、基板に加熱を提供する、請求の範囲第7項に記載の装置。

10. 前記第二の装置が、イオンガン装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

11. 前記第二の装置が、平衡磁気モードで操作する線形マグネトロン装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

12. 前記第二の装置が、不平衡磁気モードで操作する線形マ

グネトロン装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

13. 前記線形マグネトロン装置が、選択された材料と同一の材料であるターゲット材料を備え、被毒モードで操作する、請求の範囲第11項に記載の装置。

14. 前記線形マグネトロン装置が、選択された材料よりも低スパッタ収量の材料であるターゲット材料を備える、請求範囲第11項に記載の装置。

15. 前記マグネトロンスパッタ装置が円筒形マグネトロン装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

16. 前記マグネトロンスパッタ装置が平面マグネトロン装置である、請求の範囲第1項に記載の装置。

17. 前記平面マグネトロン装置が、不平衡磁気モードで操作する、請求の範囲第16項に記載の装置。

18. 前記第二の装置と組み合わせた前記第一の装置が、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において、選択された材料をスパッタ被覆するように適合された、請求の範囲第17項に記載の装置。

19. 前記第二の装置と組み合わせた前記第一の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からな

る群より選択される材料に、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において転化するように適合された、請求の範囲第17項に記載の装置。

20. 前記基板が、ドラム上で保持され、移動される、請求の範囲第1項に記載の装置。

21. 前記マグネトロンスパッタ装置及び前記第二の装置が、

ドラムの外側に配置される、請求の範囲第20項に記載の装置。

22. 前記マグネトロンスパッタ装置及び前記第二の装置が、ドラムの内側に配置される、請求の範囲第20項に記載の装置。

23. 少なくとも一つのマグネトロンスパッタ装置及び少なくとも一つの第二の装置が、ドラムの外側に配置され、少なくとも一つのマグネトロンスパッタ装置及び少なくとも一つの第二の装置が、ドラムの内側に配置される、請求の範囲第20項に記載の装置。

24. 選択された基板又はその表面セグメントを回動自在に作業部所へ露呈するように、前記ドラムの円周上に回動可能に取り付けられた基板支持手段をさらに備える、請求の範囲第20項に記載のスパッタ被覆装置。

25. 前記回動可能に取り付ける手段が、ドラムの回転に伴って回動可能な遊星歯車装置を備える、請求の範囲第24項に記載のスパッタ被覆装置。

26. 前記基板ホルダーに隣接する第二の作業部所又は一組の作業部所において、少なくとも一つの第二の材料を基板上に附着させるように適合された、少なくとも一つの第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置をさらに備える、請求の範囲第1項に記載のスパッタ被覆装置。

27. 前記第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置に隣接して配置され、第二のマグネト

ロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置によって発生されたプラズマを強化するためのプラズマを提供するように適合された、少なくとも一つの第二の装置又は一組の第二の装置をさらに備える、請求の範囲第26項に記載のスパッタ被覆装置。

28. 基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタ附着させ、該材料を反応させるためのマグネトロンスパッタリング装置であって、該装置は、真空室と、基板を取付け、該基板を関連する選択された作業部所を越えてその上で回転させるように適合された、該室内の手段とを備え、基板を取り付けるための該手段と前記真空室とは、その間に比較的狭い細長い反応容積を規定し、前記装置はさらに、基板を取り付けるための前記手段に隣接する第一の作業部所に配置され、前記基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタ附着させるために、前記反応容積に渡って第一のプラズマを発生するように適合された、選択された材料のターゲットを備える、少くとも一つのマグネトロンスパッタ装置と、前記第一の作業部所位置に隣接して、且つ基板を取り付けるための前記手段に隣接して配置され、前記スパッタ装置のプラズマを強化させるように適合された、少くとも一つの第二のプラズマ装置とを備え、マグネトロンスパッタ装置及び第二のプラズマ装置のプラズマは、単一のプラズマの連続体を形成し、該連続体内において、自由電子密度は一貫して少くとも  $10^8/\text{cm}^3$  であり、反応性ガスのイオンと前記スパッタ附着された材料とを、前記反

応性ガスの比較的低い大気分圧において反応させ、前記第一の装置と組み合わせた前記第二の装置は、前記選択された材料を異なる化学的種に転化するための反応性雰囲気を提供するように適合され、前記異なる化学的種への転化の50%以上が、前記マグネトロンスパッタ装置において生じる、マグネトロンスパッタリング装置。

29. 前記マグネトロンスパッタ装置及び前記第二のプラズマ装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、少くとも部分的に転化するように選択された反応性雰囲気を提供するように適合される、請求の範囲第28項に記載の装置。

30. 前記第一の装置と組み合わせた前記第二の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、完全に転化するように選択された反

応性雰囲気を提供するように適合され、前記転化が、前記第一の装置によって開始される、請求の範囲第28項に記載の装置。

31. 前記マグネトロンスパッタ装置及び第二のプラズマ装置が、雰囲氣的且つ物理的に隣接する、請求の範囲第28項に記載の装置。

32. 前記第二のプラズマ装置が、基板をそのまま清浄化するように適合された、請求の範囲第28項に記載の装置。

33. 前記第二のプラズマ装置が、附着の間、活性化原子によ

って、選択された材料をボンバードするように適合された、請求の範囲第28項に記載の装置。

34. 前記第二のプラズマ装置が、マイクロ波発生装置である、請求の範囲第28項に記載の装置。

35. 前記第二のプラズマ装置が、電子サイクロトロン共鳴(E C R)モードで操作するマイクロ波発生装置である、請求の範囲第34項に記載の装置。

36. 前記第二のプラズマ装置が、基板に加熱を提供する、請求の範囲第34項に記載の装置。

37. 前記第二のプラズマ装置が、イオンガン装置である、請求の範囲第28項に記載の装置。

38. 前記第二のプラズマ装置が、平衡磁気モードで操作する線形マグネトロ装置である、請求の範囲第28項に記載の装置。

39. 前記第二のプラズマ装置が、不平衡磁気モードで操作する線形マグネトロ装置である、請求の範囲第28項に記載の装置。

40. 前記線形マグネトロ装置が、前記選択された材料と同一の材料であるターゲット材料を備え、被毒モードで操作される、請求の範囲第38項に記載の装置。

41. 前記線形マグネトロ装置が、前記選択された材料よりも低いスパッタ収量の材料であるターゲット材料を備える、請求の範囲第38項又は39項に記載の装置。

42. 前記マグネトロンスパッタ装置が、円筒形マグネトロ装置である、請求の

範囲第28項に記載の装置。

43. 前記マグネトロンスパッタ装置が平面マグネロン装置である、請求の範囲第28項に記載の装置。
44. 前記平面マグネロン装置が不平衡磁気モードで操作される、請求の範囲第43項に記載の装置。
45. 前記第二の装置と組み合わせた前記第一の装置が、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において、前記選択された材料をスパッタ被覆するように適合された、請求の範囲第44項に記載の装置。
46. 前記第二の装置と組み合わせた前記第一の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される要素に、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において転化するように適合された、請求の範囲第44項に記載の装置。
47. 前記基板ホルダーがドラムである、請求の範囲第28項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。
48. 前記強化されたプラズマ装置が、ドラムの外側に配置される、請求の範囲第47項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。
49. 前記強化されたプラズマ装置が、ドラムの内側に配置される、請求の範囲第47項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。
50. 少くとも一つの強化されたプラズマ装置が、ドラムの内側に配置され、少くとも一つの強化されたプラズマ装置が、ドラムの外側に配置される、請求の範囲第47項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

51. 選択された基板又はその表面セグメントを、回動可能に作業部所へ露呈するように、ドラムの円周に隣接して回動可能に取り付けられる基板支持手段をさらに備える、請求の範囲第47項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。
52. 回動可能に取り付ける手段が、ドラムの回転に伴って回動可能である遊星歯車装置を備える、請求の範囲第51項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

53. 前記基板ホルダーに隣接する一つの第二の作業部所又は一組の作業部所において、少くとも一つの第二の材料を基板上に附着させるように適合された、少くとも一つの第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置をさらに備える、請求の範囲第28項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

54. 前記第二マグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置に隣接して配置され、第二マグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置によって発生されたプラズマを強化するためのプラズマを提供するように適合された、少なくとも一つの第二の二次プラズマ装置又は一組の第二プラズマ装置をさらに備える、請求の範囲第53項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

55. 第一の装置並びに第一及び第二の装置の組合せを、選択的且つ連続的に操作し、少くとも複数の層を備える複合被覆を形成することをさらに含み、各層の組成は、第一金属、第二金属、第一金属の酸化物、第二金属の酸化物、第一金属と第二金属との混合物、及び第一金属と第二金属との混

合物の酸化物からなる群より選択される少くとも一つの要素から選択される、請求の範囲第54項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

56. 選択された複数のスパッタ陰極装置を連続的に操作し、基板上に選択された材料の層をスパッタ附着させ、次に続く層のスパッタ附着の前に、少くとも選択された複数の層の選択された反応を行なうために、選択された複数の第二装置を、選択された反応性ガス又は選択された反応性ガスの組合せの供給と組み合わせ、選択的且つ連続的に操作することをさらに含む、請求の範囲第55項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

57. 前記選択された反応が、選択された層を、酸化物、窒化物、水和物、硫化物、オキシ窒化物、又は炭素含有化合物又は混合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に転化することを含む、請求の範囲第55項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

58. 前記選択された反応が酸化である、請求の範囲第55項又は56項に記載の



マグネトロンスパッタリング装置。

59. 高屈折率及び低屈折率を有し、略等しい光学的厚さを有する、複合材料の交互の層を提供する材料の混合物が附着され、前記交互の層は一回以上繰り返され、多層積層の効果的な四分の一波長の光学的厚さにおいて電磁照射の高反射率ピーク、並びに層のピーク反射率帯域の外側の長波長及び短波長における、広範囲の高透過性を提供する多層被覆を形成する、請求の範囲第55項又は第56項に記載の

装置。

60. 各被覆層が、選択された材料又は反応済みの選択された材料の連続的に変化する混合物を表わし、混合物中の高屈曲率を有する材料の屈曲率から、混合物中の低屈曲率を有する材料の屈曲率へと連続的に変化する屈曲率を提供し、前記屈曲率の変化は各連続する層について反転される、請求の範囲第59項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

61. 被覆層が、多層被覆中の高位反射帯域の抑制に備えた、請求の範囲第60項に記載のマグネトロンスパッタリング装置。

62. 真空室と、基板を取付け、該基板をその上で回転させるように適合された、前記室内の手段と、基板を取り付けるための前記手段に隣接する第一の作業部所に配置され、前記基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタリングするように適合された、少くとも一つのマグネトロンスパッタ装置と、前記基板を取り付けるための装置に隣接して配置され、前記選択された材料と化学反応を行なわせて、該選択された材料を異なる化学的種に転化するためのプラズマを提供するように適合された、少くとも一つのマイクロ波発生装置とを備え、前記マグネトロンスパッタ装置及びマイクロ波発生装置のプラズマは、単一の連続したプラズマを形成し、該プラズマ内において、自由電子密度は一貫して少くとも $10^8 / \text{cm}^3$ であり、前記異なる化学的種への転化の50%以上が前記マグネトロンスパッタ装置にお

いて生じる、スパッタ被覆装置。

63. 前記マイクロ波発生装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、少くとも部分的に転化するように選択された反応性雰囲気を提供するように適合されている、請求の範囲第62項に記載の装置。
64. 前記マイクロ波プラズマ装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に、完全に転化するように選択された反応性雰囲気を提供するように適合され、前記転化が、前記第一の装置によって開始される、請求の範囲第62項に記載の装置。
65. 前記マイクロ波発生装置が、基板をそのまま清浄化するように適合されている、請求の範囲第62項に記載の装置。
66. 前記マイクロ波発生装置が、附着の間、活性化原子によって、前記選択された材料をボンバードするように適合された、請求の範囲第62項に記載の装置。
67. 前記マイクロ波発生装置が、基板に加熱を提供する、請求の範囲第62項に記載の装置。
68. 前記マイクロ波発生装置が、電子サイクロトロン共鳴（ECR）モードで操作する、請求の範囲第62項に記載の装置。
69. 前記マグネトロン発生装置が、不平衡磁気モードで操作する平面マグネトロン装置である、請求の範囲第62項に

記載の装置。

70. 前記マイクロ波発生装置と組み合わせた前記マグネトロンスパッタ装置が、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において前記選択された材料をスパッタ被覆するように適合された、請求の範囲第69項に記載の装置。
71. 前記マイクロ波プラズマ装置と組み合わせた前記マグネトロンスパッタ装置が、 $10^{-3}$ Torr未満の圧力において、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される要素の材料に転化するように適合される、請求の範囲第69項に記載の装置。
72. 前記基板を保持し、移動させるための手段が、ドラムである、請求の範囲第

6 2 項に記載の装置。

73. 前記マグネトロンスパッタ装置及びマイクロ波プラズマ装置が、ドラムの外側に配置される、請求の範囲第 7 2 項に記載の装置。

74. 前記マグネトロンスパッタ装置及びマイクロ波プラズマ装置が、ドラムの内側に配置される、請求の範囲第 7 2 項に記載の装置。

75. 少くとも一つのマグネトロンスパッタ装置及び少くとも一つのマイクロ波プラズマ装置が、ドラムの外側に配置され、少くとも一つのマグネトロンスパッタ装置及び少くとも一つのマイクロ波プラズマ装置が、ドラムの内側に配置される、請求の範囲第 7 2 項に記載の装置。

76. 選択された基板又はその表面セグメントを、作業部位に

回転自在に露呈するために、前記ドラムの円周に回転可能に取り付けられる、基板支持手段をさらに備える、請求の範囲第 7 2 項に記載の装置。

77. 前記回転可能に取り付ける手段が、前記ドラムの回転に伴って回転可能である遊星歯車装置を備える、請求の範囲第 7 6 項に記載の装置。

78. 前記基板ホルダーに隣接する第二の作業部所又は一組の作業部所において、基板上に少くとも一つの第二の材料を附着させるように適合された、少くとも一つの第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置をさらに備える、請求の範囲第 6 2 項に記載の装置。

79. 前記第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置に隣接して配置され、前記第二のマグネトロンスパッタ装置又は一組のマグネトロンスパッタ装置によってスパッタされた前記選択された材料との化学反応を行なわせるために、プラズマを提供するように適合された、少くとも一つのマイクロ波プラズマ装置又は一組のマイクロ波プラズマ装置をさらに備える、請求の範囲第 7 8 項に記載の装置。

80. 基板上に単一層膜及び多層複合物を形成するための、低温高速形成装置であって、該装置は、真空室と、基板を取付け、該基板をその上で回転させるように適合された、前記室内の手段と、基板を取り付けるための前記手段に隣接する作業部所に配置され、基板上に少くとも一つの選択された材料をスパッタするよう

に適合された、少くとも一つ

のマグネトロンスパッタ装置と、前記マグネトロンスパッタ装置に隣接して配置され、前記マグネトロンスパッタ装置のプラズマを強化するように適合され、反応性ガスのイオンと前記スパッタによって附着された材料とを、前記ガスの比較的低大気分圧において反応させる少くとも一つの第二の装置とを備え、前記第一の装置と組合わせた前記第二の装置は、前記選択された材料を、異なる化学的種に転化させる反応性雰囲気を提供するように適合され、マグネトロンスパッタ装置及び第二の装置は、単一のプラズマの連続体を形成し、該連続体内において、自由電子密度は一貫して少くとも  $10^8/\text{cm}^3$  であり、前記選択された材料を異なる化学的種に転化するための反応性雰囲気を形成し、前記転化の少なくとも 50% が、前記マグネトロンスパッタ装置において生じる、低温高速形成装置。

81. 前記基板上に材料の積層を連続的にスパッタ附着させ、次の連続する層をスパッタ附着させる前に、前記層の少くとも選択された複数の層を酸化させるために、前記第二の装置を選択的に操作するための手段をさらに備える、請求の範囲第 80 項に記載のスパッタリング装置。

82. 前記第二の装置が、前記選択された材料を、酸化物、窒化物、水和物、オキシ窒化物、又は炭素含有合金、又は化合物からなる群より選択される少くとも一つの要素に転化するために選択された、反応性雰囲気を提供するように適合され、前記転化が前記第一の装置によって開始される、請求の範囲第 81 項に記載のスパッタリング装置。

83. 前記基板を保持し、移動させるための手段が、ウェブツーターウェブ被覆器 (web-to-web coater) 中のウェブである、請求の範囲第 1 項に記載のスパッタ被覆装置。

84. 前記基板を保持し、移動させるための手段が、ウェブツーターウェブ被覆器 (web-to-web coater) 中のウェブである、請求の範囲第 28 項に記載のマグネトロンスパッタリング方法。

85. 前記基板を保持し、移動させるための手段が、ディスクである、請求の範囲

第1項に記載のスバッタ被覆装置。

86. 前記基板を保持し、移動させるための手段が、ディスクである、請求の範囲

第28項に記載のマグネトロンスバタリング装置。

## 【発明の詳細な説明】

## スパッタリング装置

関連出願

本出願は、1991年5月31日出願で、既に放棄された米国特許出願第07／709,035号の一部継続出願である。

発明の技術分野

本発明は、スパッターターゲットにおいてプラズマを強化するための装置及び方法、並びに基板上に附着させた選択された材料を反応させるために、この強化されたプラズマを使用する方法に関する。

発明の背景

反応性DCマグネトロンスパッタリングを使用して、金属化合物の薄膜を附着させることは、以前から知られている。このような反応性スパッタリングのほとんどは、基板を金属ターゲットの上方に固定し、金属原子の附着と同時且つ同箇所において、附着金属膜の結合が生じるという形態で達成されている。合理的な附着速度で化学量論的膜を達成するには、次に、基板上の膜が完全に結合し、且つスパッターターゲット表面はそうならないように、条件を慎重に平衡させることが必要である。これは、このようなターゲットの「被毒化」に

よりスパッタ速度が顕著に低下し、しばしばターゲット表面にアークを発生させることとなるためである。

Hartsoughの米国特許第4,420,385号には、金属化合物を附着させるべき基板を、スパッターターゲットの上方と反応雰囲気中とに交互に通過させる技術が開示されている。この方法では、金属原子の附着と膜の結合とが、少くとも部分的に時間的且つ空間的に分離される。この分離の程度は、スパッタリング領域と結合領域との間の雰囲気の遮断の度合いによる。

Hartsoughはまた、反応速度を加速するために、結合領域においてプラズマを使用することを教示している。よって、例えば、結合（酸化）領域内の酸素がプラズマによって活性化されると、励起された酸素種は、基準状態の $O_2$ 分子よりもはるかに容易に金属膜と反応するため、酸化物膜の附着が強化される。

Scobeyらは米国特許第4, 851, 095号において、Hartsoughの開示した一般的装置の特定の実施態様を開示している。Hartsoughは附着領域と反応領域との分離を、その分離の度合いについては特定又は限定することなく、広く開示しており、反応領域において活性化プラズマを使用することの利点について教示しているが、Scobeyらは、反応領域としての局所化したプラズマを開示し、このプラズマを物理的且つ雰囲気的に附着領域から分離することの必要性を強調している。実際、Scobeyらは、反応領域と附着領域との物理的且つ雰囲気的分離を強調している点で、Hartsoughの教示と

は異なる。

上記の先行技術を実施による不可避免的な結果として、いくつかの欠点が存在する。これらの欠点の多くは、反応領域と附着領域とを物理的且つ雰囲気的に分離する必要があることに直接関係している。例えば、この分離により明らかに、所定の真空室内に配設し得るターゲットの数と反応領域が限定されるため、膜の総附着速度が制限される。別の例として、Scobeyらに開示される二つの非連続的領域間に未反応膜を露出すると、成長中の膜がバックグラウンドガスにより汚染される結果となることがある。さらに別の例として、活性化プラズマとスパッタリングターゲットからのプラズマとの連続性及び結合によって得られる協働的利点があるが、これら二つのプラズマ領域を物理的に分離すると、この利点を得ることができないことは明らかである。

本発明は、スパッタ領域と活性化領域とを、雰囲気的且つ物理的に合体させると共に、バッフル又は差動ポンプを除くことにより、これら二つの領域を効果的に結合して単一の連続するプラズマとし、このプラズマによってターゲットからの材料をスパッタさせ、且つ基板上でそれを反応させることによって、前記の欠点を解消しようとするものである。

#### 発明の要旨

本発明は、スパッタターゲットにおいてプラズマを強化して空間的に広げるための装置及び方法と、この強化し、広げたプラズマを用いて選択された材料を基板上にスパッタし、

基板上に附着した材料を反応させることにある。この装置は、米国特許第4, 851, 095号等によって示されるような種々の形態の真空室に組み込むことができるが、真空室と、真空室内に回転可能に取り付けられたドラムとを含み、このドラムが真空室の円周上に配置された装置を越えて移動される基板を支持する装置に、容易に組み込むことができる。

本発明は、選択された材料を基板上に附着させることができるマグネトロンスパッタ装置と、マグネatron装置のすぐ近くに配置されたプラズマ発生装置とを備える。プラズマ発生装置及びマグネatronのどちらも、プラズマを発生させることができるが、実際には、これら二つの装置によって発生したプラズマは、相互に拡散して、単一の連続する活性化スパッタリングプラズマを形成する。

#### 図面の簡単な説明

本発明の上記及びその他の特徴を以下の図面について説明する。

図1は、本発明を組み込んだドラム真空被覆器の簡略化した概略断面図である。

図2は、中心部及び縁部の磁石を平衡させた従来の平衡型マグネトロンスパッタ装置の簡略化した断面図である。

図3は、中心部及び縁部の磁石の平衡の欠如及びそれによってターゲットの上方に形成される発散磁界を示す、不平衡マグネトロンスパッタ装置の簡略化した断面図である。

図4は、プラズマ及び関連された発生装置を通る電流経路

を示す、本発明によって発生させた強化され、広げられたプラズマの概念図である。

図5は、隣接する補助プラズマのないマグネトロンスパッタ装置の電流電圧特性、及び本発明の一実施態様によって操作されるマグネトロンスパッタ装置の電流電圧特性を示すグラフである。

図6は、マイクロ波導入装置及び電子サイクロtron共鳴磁界コイルの詳細を示す、本発明の好ましい一実施態様の簡略化した概略図である。

図7は、線形ターゲットプラズマにより良く適合するように補助プラズマを広



げるようにしたマイクロ波形を示す、本発明の別の実施態様の簡略化した断面図である。

図8は、シリコンターゲットについてスパッタリング収量と電圧との関係を示す表である。

図9は、基板支持ドラム内に配置された、マグネトロンスパッタ装置とこれに隣接し結合されるプラズマ発生装置とを示す簡略化した断面図である。

図10は、基板支持ドラムの内側及び外側のマグネトロンスパッタ装置及びこれに関連し隣接結合されるプラズマ発生装置を示す、簡略化した断面図である。

図11は、基板支持回転ドラムの両面から被覆するために、マグネトロンスパッタ装置及び関連し、結合された補助プラズマ装置を共に収容する、円筒形の内壁及び外壁を有する真空室の簡略化した断面図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の方法は、一般的に、Scobeyらの米国特許第4,851,095号に開示される装置と同様の、回転ドラムを収容した真空室中において実施する。この特許の開示は参照により本明細書に組み込まれる。しかしながら、本発明の実施に当たり、Scobeyらと同様の真空ドラムは、図1に示すように変更してある。

図1を参照して、スパッタリング装置10は、円周によって真空若しくは低圧の環境を規定するハウジング1を備える。よって、ハウジング1は適当な真空ポンプ系統（図示せず）に接続することができる。通常操作では、ハウジング1内の圧力は一般的に $10^{-4}$ ～ $10^{-2}$ Torrの範囲である。マグネトロンスパッタ装置5は、室1の真空ハウジングの円周上に、プラズマ発生装置6に近接して配置されている。

操作において、アルゴン等の不活性スパッタリングガスを入口4から室内に導入する。さらに、酸素等の結合ガスも4から導入する。回転ドラム2に支持される基板3が、より大きいプラズマ11の領域9内に回転により進入すると、ターゲット5からスパッタされた金属膜が附着する。ターゲット5の下方の領域9において膜が附着すると、この膜と結合ガスとの反応が直ちに開始する。基板がプラズマ発生装置6の下方のプラズマの領域8内へ進入する間、この反応は継続し

、膜の所望理論比の誘電体への転化が完了する。実際には、本発明を実施する際の顕著な特徴は、ターゲット材料の異なる化学的種（誘電体）への転化の50%以上が、ターゲット5

から金属膜がスパッタされる領域内において生じることである。これは、誘電体の形成が、実質的に全てマグネトロン／ターゲット組立体から隔離された領域において生じるScobeyらとは明らかに対照的である。

明らかなように、上述し、図1に示したシーケンスは、ドラムを回転させることにより反復可能であり、所望の厚さの誘電体膜を形成することができる。追加のスパッタターゲットープラズマ発生装置を設けることにより、種々の材料の多層膜を基板3に形成することができる。

前述したように、本発明は、プラズマ11がターゲット5及びプラズマ発生装置6上に空間的に連続しており、膜の結合がプラズマ11中で連続的に達成されるという点で、この形式の従来の装置とは顕著に異なる。本発明の別の顕著な特徴は、ターゲット5及び装置6上のプラズマが単一の連続体11を形成し、その連続体中では一貫してプラズマ11の自由電子密度が少くとも $10^8/\text{cm}^3$ であることである。実際、プラズマ11はターゲット及びプラズマ発生装置と電気的に結合している。このこともまた、スパッタリングターゲットと反応領域との物理的且つ雰囲気的な分離を教示しているScobeyらとは明らかに対照的である。

好ましい実施態様によれば、プラズマ発生装置6（図1）は、2.54GHzで操作するマイクロ波装置である。その場合、プラズマ11はマイクロ波とスパッタターゲットとの協働によって作りだされる。領域8内のプラズマの自由電子密度が、通常用いられる周波数である2.54GHzのマイ

クロ波の臨界密度よりも高いと、プラズマはマイクロ波に対して実質的に不透明となり、領域8内のプラズマと領域9内のプラズマとの相互拡散によって、連続したプラズマとなる。電子密度を臨界密度よりも低くするか、或いはいわゆるホイッスラーモードが成立するように、円形分極モードにおいてマイクロ波を作動させることにより、プラズマをマイクロ波に対して充分透明にすると、プラズマ

11は、プラズマ11中のマイクロ波の相互拡散と吸収との両方により、連続したプラズマとなる。

ターゲットとプラズマ発生装置との間の前述の電氣的結合は、常に存在しているが、所望であれば、スパッタターゲットにおける磁界の設計によって強化することができる。慣用のマグネトロンスパッタリングターゲット(図2)では、磁界線18は、ターゲット19の直上の領域に実質的に閉じ込められている。これは中心部の磁石20の幅を外側の磁石21の幅の二倍とし、外側の磁石の全磁束が中心部の磁石20を通るようにすることによって達成される。より新しい装置(図3)、いわゆる「不平衡マグネロン」の場合には、中心部の磁石24は、より小型化されるか、もしくは透磁性の材料によって置換されるため、磁束22の一部がターゲット23から逸れるように「押される」。この辺縁部の磁界は、プラズマの一部をターゲットから離れる方向且つ基板3及び連続プラズマ発生装置6(図1)に向かって導く。この不平衡モードの操作は、スパッタ活性化プラズマの電氣的連続性を増加させるだけでなく、以下に述べるように他の有益な効

果を有し得る。

プラズマ11は空間的に連続しているので、電氣的にも連続しており、プラズマ11のより大きい領域8及び9は電氣的に結合されている。つまり、このプラズマの結合により、スパッタターゲットとマイクロ波装置との電氣的結合が存在する。これはScobeyらとは明らかに対照的である。このことを示すために、図1のプラズマ11を図4においてプラズマ16として詳細に示す。プラズマ16中の電流は、イオンと電子成分とからなり、複雑である。しかしながら、アース17を経て電源15へ至る外部電流及び電源を経てスパッタターゲット13へ至る外部電流は、全て電子である。従って、電源15中を通過する電流に等しい正味電子電流が、プラズマ16を通る。よってプラズマは抵抗性電流搬送素子として作用する。図4に示すように、電子電流は、装置形態、補助装置、及びその他の条件によって、プラズマからいくつもの点12においてアースへと移行し得る。しかしいかなる場合にも、ターゲット13に電圧を印加すると、電子電流はプラズマから引き出される。

所定の操作条件について、プラズマアースー電源ーターゲット回路は、ターゲットがプラズマを発生する特定の電圧を示す。この電圧未満では電流は存在しない。しかし、プラズマが発生するとすぐに、電源がプラズマから電流を引出し始め、ターゲットの電圧の増加に伴い電流が増加する。

5" × 15" (12.70 × 38.1 cm) のシリコンターゲットについての代表的な電流 (I) - 電圧 (V) 曲線を

図5に曲線Aとして示す。ここではマイクロ波装置はプラズマ発生には寄与していない。つまり、マイクロ波は曲線Aの発生には使用されていない。実験データより得られたこの曲線は、ターゲットがプラズマを発生する特定の電圧（この場合410ボルト）未満では、電流は存在しないが、プラズマが発生すると、電源がプラズマから電流を引出し始めることを示す。

これと対照するために、図5の曲線Bを参照するが、この曲線は、スパッタターゲットの電圧を最初0に設定し、マイクロ波装置のみを使用してプラズマを発生させることにより得られたデータに基づいている。視覚的には、このプラズマはスパッタターゲットを包囲するように延長することが認められた。スパッタターゲット電源への電圧を0から増加すると、電源はすぐにマイクロ波発生プラズマから電流を引出し始めた。ターゲットに向かって加速される陽イオンによってターゲット表面から二次電子放出が生じるように、さらに電圧を上げると、スパッタ電源はプラズマに寄与し始めた。このような条件のもとで電圧Vを増加させながら電流Iを測定すると、曲線Bが得られた。

曲線AとBとを比較すると、二つのことがわかる。第一に、ターゲットプラズマが発生する前にも、顕著な電流がマイクロ波プラズマから引き出されることが明らかである。第二に、ターゲットに電圧を印加する前にマイクロ波プラズマが発生すると、ターゲットプラズマがより低い電圧において発生する。実際には、曲線Bにおいて、どの点においてプラズマが

発生しているのか明らかなでないことがある。これは曲線Aの場合と対照的である。

上記二点の考察より、スパッタマグネトロン及びマイクロ波装置は、プラズマ発生において一体のユニットとして操作し、一方を変化させることは他方の操作に影響を与えることは明らかである。このことは、例えばマイクロ波電力を増加させると、マグネトロンスパッタ供給部を通る所定電流を維持するのに必要な電圧が減少することからも、さらに明らかである。これは、マイクロ波電力を増加させるとプラズマの抵抗が低下することによって説明される。

本発明の装置及び方法は、従来の装置と比較してより高いスパッタ速度を達成することができる。より高いスパッタ速度は、プラズマのマイクロ波に誘導された部分から電流を引き出すスパッタ陰極の能力から導かれるものである。この速度の増加は、マイクロ波プラズマなしのスパッタターゲット発生電圧よりも低い電圧において明らかである。再び図5を参照して、ターゲット電源のみでプラズマを発生させるのに必要な410ボルトよりも低い、370ボルトにおいて、マイクロ波装置によって発生するプラズマなしでは、スパッタ率はゼロである（曲線A）。しかしながら370ボルトにおいて、本発明に従って操作すると、顕著なスパッタ速度が得られる（曲線B）。

本発明の、低電圧においてプラズマからイオン電流を引き出すことのできる能力により、対応する従来技術の装置よりも低い電圧においてスパッタリングを行なうことができる。

スパッタされた原子のエネルギー分布は、スパッタイオンエネルギーの増大に伴ってより高い値にシフトするので、この能力は、より高いエネルギーでスパッタされる原子の数を少なくして、成長中の膜に対する損傷を最小とする点において特に有利である。

プラズマの発生電圧よりも高い電圧において、スパッタ速度が増加することも認められた。これは、スパッタされた材料の収量曲線、及びスパッタ速度が収量及び電流に依存することを考察することによって理解し得る。「収量」とは、単にターゲットに衝突する各イオンによってスパッタされるターゲットの原子の数を意味する。

被毒されないモードにおいてターゲットを操作すると、毎秒原子数で表わした

スパッタ速度は、基本的には下記式（１）によって示される。

$$R = C_1 Y \quad (1)$$

式中、 $C_1$ はターゲットの形状に依存する定数、

$I$ はターゲットイオン電流（アンペア）、

$Y$ はターゲットに入射する各イオンについてスパッタされる原子数で表わした収量である。

収量 $Y$ はターゲット電圧 $V$ の関数である。この関数は測定することができ、図８においてアルゴン中でスパッタされたシリコンについて示される。検討によりこの関数は下記式（２）によって近似されることが示される。

$$Y = 1.85 \times 10^{-2} V^{1/2} \quad (2)$$

式（１）を式（２）に代入すると、下記式（３）が得られる。

$$\begin{aligned} R &= C_2 I V^{1/2} \\ &= \frac{C_2 P}{V^{1/2}} \end{aligned} \quad (3)$$

式中、 $P = IV$ は電力、 $C_2 = 1.85 \times 10^{-2} C_1$ （定数）である。

ところで実際のシステムでは、最大スパッタ速度は、後板からの剥がれ（debonding）、又は過熱による反りによる損傷なしに、ターゲットに与え得る電力によって制限される。よって、最大スパッタリング速度を達成するには、電力を可能な限り最大まで増加させる。本願発明が、この最大電力においてより高いスパッタ速度を実現することを理解するために、 $R'$ 及び $I'$ が、マイクロ波装置がプラズマ発生に寄与しない場合の速度及び電流とすると、 $P = P'$ （実現可能な最大電力）であるため、前記等式（３）より下記式（４）が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{R}{R'} &= \frac{C_2 P V'^{1/2}}{C_2 P' V^{1/2}} \\ \frac{R}{R'} &= \frac{V'^{1/2}}{V^{1/2}} \end{aligned} \quad (4)$$

マイクロ波装置なしに最大電力において必要となる電圧 $V'$ は、マイクロ波装

置において必要とされる電圧 $V$ より大きいので、スパッタ速度 $R$ はスパッタ速度 $R'$ よりも大きくなる。

このより高いスパッタリング能を、好ましい実施態様の一つにおけるマイクロ波発生プラズマ等の効率的な酸化装置の使用と組み合わせると、従来よりも酸化物附着速度を著しく高めることができる。例えば、本発明の装置を使用すると、透明な $\text{SiO}_2$ が $180\text{ \AA}/\text{秒}$ を越えるターゲット上の速度において附着し、この速度は米国特許第4,420,385号に報告された値のほぼ2倍である。これは以下の説明からもわかるように、他の材料についても同様である。

本発明によれば、ターゲット表面が酸化物層によって完全に被覆される前に、つまりターゲットが「被毒」される前に、真空室内に導入し得る酸素又は他の反応性ガスが増加することが認められている。これは、強化されたプラズマが成長中の膜と容易に反応する活性酸素種を生成する能力に起因する。この膜は実際には、反応性ガスのための第二のポンプであり、真空システムポンプが第一のポンプである。第二ポンプのポンピング速度は、酸素、又は他の反応性ガスをより反応性とすることにより、より高くなる。一つの実施態様において、装置は長さ8～10インチ(20.3～25.4 cm)のプラズマ上に分布される2～3 KWのマイクロ波電力において操作する。これは、例えば米国特許第4,420,385号に記載される20～25インチ(50.8～63.5 cm)上に分布された数100 Wと顕著に対照的である。本発明の

広く且つ強化されたプラズマへのこの高い入力電力は、反応性ガスを励起し、よって成長中の膜のポンピング速度を増加させるのに特に効果的である。

ターゲットが被毒する前に最大可能反応性ガスによって装置を操作することがしばしば望ましいが、時にはそれが望ましくないこともある。本発明の強化プラズマ装置は、活性種を発生させるのに効果的であるので、ターゲット被毒レベルよりも十分に低い反応性ガス流において完全な酸化又は窒化等を提供する。この操作モードは、非常に安定した操作が望ましい場合、つまり装置曲線の被毒屈曲部から離れたところでの操作が望ましい場合に、しばしば好適である。

本発明によれば、いくつかの実施態様において、マグネトロンスパッタリング

に通常使用されるよりもはるかに低い圧力でプラズマを発生させることができることがさらに観察される。代表的には、DCマグネトロンは $10^{-3}$ Torrを越える圧力を必要とするが、本発明では、 $10^{-4}$ Torrよりもかなり低い圧力においてプラズマを発生させることができる。したがって、本発明は、平均衝突行程が50cmよりも大きな圧力において、スパッタリング電流を引き出すことができる。これは、見通し(line-of-sight) 附着が必要な場合、つまりスパッタされた原子の散乱が成長中の膜にとって有害である場合に有利となり得る。これによって、例えば多孔性膜又は応力を受けた膜を生じる原因となる可能性のある、高入射角の附着を防止することができる。

プラズマ強化装置としてマイクロ波発生器を使用すること

により、低圧操作が達成される。図1を参照して、6を通して装置内に入ったマイクロ波は、金属ドラム2から反射され、プラズマが必要とされる領域であるドラム2の上方の領域において、強力な定在波を発生させる。従ってドラム2は高Qマイクロ波空洞の一部分となり、この空洞中において、約 $5 \times 10^{-4}$ Torrの圧力までプラズマを発生させることができる強力な場が発生維持され得る。

$10^{-4}$ Torr未満の圧力において本発明を操作させるには、電子サイクロトロン共鳴(ECR) 操作が必要である。ECRは周知の現象である。これは、印加された一定の磁界Bの周りの電子の回転周波数が、重畳された電磁界の周波数と一致した時に発生する。この電子サイクロトロン周波数は下記式(5)によって得られる。

$$f = \frac{e B}{m} \quad (5)$$

式中、e及びmは電子の電荷及び質量を表わす。マイクロ波周波数fが、マイクロ波オープンマグネトロンが容易に入手可能であるために通常使用される2.54GHzの場合、上記式(5)中のfは875ガウスである。

本発明において、ECR操作のための磁界Bは、種々の方法で発生させることができる。例えば電流搬送コイルを真空室に入るところでマイクロ波導波管に巻きつけてもよい。別の方法としては、室のマイクロ波窓の領域に永久磁石を配置



するだけでよい。このようにすると、ECR誘導プラズマが、

磁界が875ガウスである磁石の周りの領域で発生する。

本発明によれば、従来の技術を用いた場合よりも、一層効果的にある種の非酸化物誘電体を附着させることができる。例えば、窒化チタン(TiN)は耐摩耗性被覆としてしばしば使用される周知の被覆材である。これは、その最適な耐摩耗性形態において、導電性であり、金黄色である。一方、二酸化チタンは、光学フィルターにしばしば使用される透明な被覆材である。チタン金属は酸素と容易に反応するが、窒素とは基本的に反応しない。良好なTiN膜を得るためには、窒素を励起し、より反応性とするためのプラズマが必要であり、また酸素をできる限り附着系から取り除くことが必要である。

本発明を用いてTiN薄膜を附着させる場合、チタニウムターゲットを使用し、最初にポンプダウンした後、系内に窒素ガスを導入する。ポンプダウンにより系から酸素が除去される。この場合、温度及び真空室の経歴は、所要時間を定める上で重要な変数である。例えば、室の壁に前回の操作によって厚い多孔性の被覆があると、水蒸気をその壁面から取り除くのに長い時間が必要となることがある。そのため、系内には常に残留酸素が存在し、スパッタされたTi膜との反応において、この酸素が窒素と競合する。酸素は窒素よりもはるかに高反応性であるので、ごく少量でも有害となり得る。

TiNを附着させるために本発明を操作する場合、例えば30rpmで回転するドラム上に基板を配置する。図1に示すように、マイクロ波源をマグネトロンスパッタターゲット

の反時計回り側に配置するとすると、Ti金属は、マグネトロンの付近においてのみスパッタされ、その後基板はマイクロ波装置によって管理される領域中に直接移行する。そのため、ターゲットの部位において開始した反応は、マイクロ波装置の部位において完了し、マイクロ波入力領域を通過した後は反応に利用可能な遊離Tiは存在しないので、バックグラウンド酸素への露出は最小限となる。

ドラムが時計回りに回転すると、Tiはスパッタターゲットの下方で部分的に

反応し、この部分的に反応した膜は、約2秒間未満程度の間、酸素バックグラウンドに対して露出される。この時間は基板がマイクロ波装置に到達するまでドラムを回転させるのに必要な時間である。これによって、膜が潜在的に酸化される。

上記の説明からわかるように、スパッターターゲット領域とマイクロ波反応領域とを物理的に分離した、米国特許第4,851,095号に示される方式に従って操作する場合、金属が比較的容易に酸素と反応する非酸化物/金属膜を附着させる際に、系内から残留酸素を排除するためにより多くの注意を払う必要がある。活性領域の間の自由な空間において消費される時間は、単一の連続した活性化領域が存在する本発明を実施する場合のように、従来技術の方法では最小とすることができない。この実結果として、本発明によれば、従来の技術による場合に比べて、ポンプダウン時間が短くなり、装置の清浄さに気を使う必要性が減少するため、経済的に有利である。

本発明の他の利点は、図3について前述したように、スパッターターゲットを不平衡モードに形成した実施態様によって得られる。薄膜の品質は、附着の間の活性原子による膜のボンバードに影響される。これらの原子のエネルギーは、成長中の膜上で原子を移動させるのに充分大きい、膜の著しいスパッタリングを避けるのに充分小さい。換言すると、原子の可動度を高め、且つその再スパッタリングを避けることが望ましい。これは、ボンバード種のエネルギーが約10~100電子Vである場合に、最も良く達成される。図3の不平衡マグネトロンは、このエネルギー範囲において基板にイオンを提供する。これは、ターゲットの上方の発散磁界中のプラズマの部分中の自由電子が、この磁界により基板の方向へ案内されることによって生じるものである。これらの電子は、より弱い磁界域に向かって移動する間に、磁気ミラー効果によってエネルギーを獲得する。好ましい基板ボンバードエネルギーを与えることが望まれる種である陽イオンは、重過ぎて、発散磁界によって十分に案内できないため、両極性拡散によって基板に向かって加速される。つまり、負に電荷された電子がイオンを同伴する。

本発明のスパッターターゲットとして、不平衡マグネトロンを使用することがで

き、例えば好ましい実施態様の一部として上記に説明したマイクロ波装置によって、プラズマ強化及び拡張を行なう。また不平衡マグネトロンは、連続スパッタターゲットと組み合わせて、補助的プラズマ発生装置として使用することができ、この場合ターゲット自体は不平衡型で

も平衡型でもよい。このモードでは、不平衡の補助装置は、被毒モードで操作して、強力なプラズマを提供すると共に、低速でスパッタリングを行ない、スパッタターゲット自体は、非被毒モードで操作し、高速で所望の金属原子を提供する。一方は被毒され、他方は被毒されていない二つのターゲットのこの複式の操作は、単に一方のスパッタターゲットは被毒しない程度の高い電力で操作し、補助のスパッタターゲットは被毒するのに十分な低電力で操作することによって、反応性ガス圧力が両方のターゲットについて同一であったとしても、容易に達成される。

平衡又は不平衡スパッタターゲットを、スパッタプラズマを強化し、広げるための補助装置として使用する場合、どのような材料で補助ターゲットを作成するかについて問題が生じる。上記の説明では、補助ターゲットは主スパッタターゲットと同じ材質であり、従ってこれからスパッタされた材料は単に成長中の膜に付加され、これを汚染しないものと想定していた。これはプラズマを強化する際に望まれるよりも不都合であったり、非効率的であったりする場合がある。後者の場合は、補助ターゲットの被毒された表面層を清浄にせず、不十分な電力を与えた場合である。しばしば用いられる別のアプローチは、スパッタ収量が低いか、若しくは成長中の膜内に少量が組み込まれても実質的に影響がない別の材料で、補助ターゲットを作成することである。よって、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ を附着させる場合には、補助として被毒 $\text{Si}$ ターゲットを使用し、主ターゲットとして非被毒アルミニウムター

ゲットを使用することができる。シリコンは非被毒状態においてもアルミニウムの半分以下のスパッタリング収量であるため、膜内に組み込まれるのはごく少量のシリコンであり、それも $\text{SiO}_2$ としてである。大半の用途において $\text{Al}_2\text{O}_3$

中のこのように少量の $\text{SiO}_2$ は有害ではない。

本発明の好ましい実施態様においては、図1のプラズマ強化装置6として、マイクロ波発生器を使用する。一実施態様を、真空室25、及び基板27を載置した回転ドラム26の側面図として、図6に示す。例えば熔融石英からなる透明なマイクロ波の窓30は、室の壁に取り付けられている。導波管28は窓30を通してマイクロ波を指向し、プラズマ31を強化する。

マイクロ波の周波数は2.54GHzであり、導波管及び窓はこの周波数に適合した大きさを有する。従って、導波管はWR284であり、矩形で3インチ×1.5インチ(7.6cm×3.8cm)の大きさである。窓は円形であり、直径約3インチ(7.6cm)である。マイクロ波電源は3KWのマイクロ波電力を発生させることができる。これは、導波管28内のスタブチューナー29を用いてプラズマ30に同調されている。

一実施態様中のスパッタターゲット(図6には示さない)は5"×15"(12.7cm×38.1cm)であり、マイクロ波の窓30に隣接して真空室25の外周上に配置される。ターゲットと窓との距離は、代表的には約10インチ未満であり、プラズマ31がマイクロ波の窓30の領域とター

ゲット領域との間に容易に拡散することを許容するため、本発明の前述した利点の実現される。操作後に真空室を検査すると、マイクロ波窓のところに虹様被膜が認められる。これは、スパッタターゲットの金属原子及び酸素によって形成された金属酸化物の被膜であり、ターゲットとマイクロ波発生装置とにおいて発生されたプラズマの結合、及び連続プラズマの全領域において金属原子及び酸素原子が顕著に励起されたことを証明する。

約0.5ミリTorr未満の圧力における操作が望まれる場合、導波管28の周囲に巻きつけた電流搬送コイル33によってプラズマ31中に磁界32を発生させる。このコイル中のアンペア回数は、プラズマ31中のある面に渡って875Gの磁界強度を発生させるのに充分であり、この表面にECR操作を生じさせる。これを達成するために、75巻に渡る400アンペアが充分であることがわかっている。

磁界32は、ECR操作を提供するだけでなく、高温のプラズマ31を窓30から離しておく磁気ミラーとして作用することができ、それにより窓又は真空シールを損傷することなく、より大きな電力を許容する。実際に、磁気ミラー効果は、ECR操作に必要なレベルよりも低い磁界レベルで発生し、本発明は所望であればそのように操作することができる。

図6に示すような単一のマイクロ波入力の場合、8～12インチ(20.3～30.5 cm) 離隔した基板27上に附着した膜を反応させることができるが、正確な幅はプラズマ電力によるものである。これはプラズマ31の反応性種が、

3インチ(7.62 cm)のマイクロ波の窓30を越えた領域に容易に拡散するためである。より広い領域に渡る活性化の達成が望まれる場合には、例えば図6に示したものと同一の、より大きな負荷と、マイクロ波入力の数を用いてもよい。例えば、25”(63.5 cm)のターゲットについて用いる場合、3個のそのような源で充分であり、3個のプラズマ領域は、相互に並びにターゲットの下方の領域に拡散する。

このような別個の入力の代わりに、本発明は、図7に示すようなマイクロ波ホーンを使用することができる。この実施態様において、マイクロ波はWR284導波管35を通してマイクロ波ホーン36内へ導入される。ドラムに沿ったこのホーンの長さは、25”(63.5 cm)のターゲットと共に使用する場合、約15インチ(38.1 cm)である。室壁38に設けられるマイクロ波窓37は、矩形で、15インチ×5インチ(38.1 cm×12.7 cm)である。この配置によれば、長いプラズマ39が形成され、それにより基板40上の膜が活性化され、スパッタターゲット(図示せず)との協働操作を行なうことができる。

マイクロ波を室内に導入するための別の配置、例えば、カリフォルニア州モデストのGerling Laboratoriesにより販売されている辺縁磁界アプリケーションの使用も、当業者には明らかであろう。

#### 実施例1

基板3上にTiN膜を形成するために、図1に断面図で示

す装置に、チタン金属ターゲットを取付け、表1に示す附着条件を設定した。

表 1

|         |               |
|---------|---------------|
| ターゲット材料 | チタン           |
| アルゴン流   | 6 0 s c c m   |
| 窒素流     | 3 0 s c c m   |
| 全圧      | 3 . 0 ミリ Torr |
| ターゲット電力 | 2 k w         |
| マイクロ波電力 | 1 . 5 k w     |
| ドラム回転速度 | 3 0 r p m     |

ドラム2をまず反時計方向に回転させて試料Aを作成し、次に回転方向を時計方向に反転して、試料Bを作成した。得られた膜は部分的に透明であったが、試料Bは試料Aよりも透明であった。試料Aの導電度は、10オーム/平方、試料Bの導電度は、25オーム/平方であった。これらの測定により、試料Aが試料Bよりも窒化度が高いことが明らかとなる。換言すれば、試料Bは酸素バックグラウンドに対してより長時間露出されたため、部分的に酸化していた。

#### 実施例2

基板3上にSiO<sub>2</sub>膜を形成するために、図1に示す装置に、表2に示す附着条件のもとに、シリコンターゲット及びマイクロ波プラズマ発生器を取付けた。この条件のもと、180Å/秒のターゲット上附着速度において、完全に酸化された透明なSiO<sub>2</sub>膜を得た。これは、別個のスパッタ領域と附着領域を用いた米国特許第4,851,095号によっ

て達成された100Å/秒よりもはるかに優れていた。

表 2

|         |               |
|---------|---------------|
| ターゲット材料 | シリコン          |
| アルゴン流   | 6 0 s c c m   |
| 窒素流     | 3 5 s c c m   |
| 全圧      | 2 . 5 ミリ Torr |
| ターゲット電力 | 4 k w         |
| マイクロ波電力 | 2 k w         |
| ドラム回転速度 | 5 0 r p m     |
| 附着速度    | 1 8 0 Å / 秒   |

#### 実施例3

五酸化タンタルを附着させるために、図1に示す装置にタンタル金属のターゲットを取付け、表3に示す附着条件を設定した。この条件のもと、 $120\text{ \AA}/\text{秒}$ のターゲット上速度で、透明な $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜が附着し、これは、附着後にその部分を焼成することなく達成された。これは米国特許第4,851,051号に教示される薄膜の酸化の完成に普通に用いられる方法である。

表 3

|         |                           |
|---------|---------------------------|
| ターゲット材料 | タンタル                      |
| アルゴン流   | 60 s c c m                |
| 窒素流     | 40 s c c m                |
| 全圧      | 2.5 ミリ Torr               |
| ターゲット電力 | 2.7 k w                   |
| マイクロ波電力 | 2.2 k w                   |
| ドラム回転速度 | 50 r p m                  |
| 附着速度    | 120 $\text{\AA}/\text{秒}$ |

実施例 4

膜の反応を完了させるため、つまり膜から残留吸収を除去するために、附着後焼成を用いることができる場合、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の多くの材料について、附着速度を上昇させることができる。これは本発明についても該当する。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を附着させるために、装置を図1に示すように構成し、表4に示す附着条件を設定し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ の膜を $210\text{ \AA}/\text{秒}$ の速度で附着させた。この膜は被覆室から取り出した時は吸収したが、 $600^\circ\text{C}$ で30分間焼成した後は透明になった。これは米国特許第4,851,095号において達成された $150\text{ \AA}/\text{秒}$ とは対照的である。

表 4

|         |                            |
|---------|----------------------------|
| ターゲット材料 | タンタル                       |
| アルゴン流   | 60 s c c m                 |
| 窒素流     | 35 s c c m                 |
| 全圧      | 2.5 ミリ Torr                |
| ターゲット電力 | 4.0 k w                    |
| マイクロ波電力 | 2.2 k w                    |
| ドラム回転速度 | 40 r p m                   |
| 附着速度    | 210 $\text{\AA}/\text{秒}$  |
| 後焼成     | 30 分間、 $600^\circ\text{C}$ |

実施例 5

AlN膜を形成するために、図1に示す装置にアルミニウムターゲットを取付け、表5に示す附着条件を設定した。この条件のもと、60Å/秒のターゲット上附着速度で、厚さ3.5μmの硬質で透明なAlN膜が形成された。この膜は透明耐摩耗性被覆材として非常に好適であった。

表 5

|         |             |
|---------|-------------|
| ターゲット材料 | アルミニウム      |
| アルゴン流   | 60 s c c m  |
| 窒素流     | 30 s c c m  |
| 全圧      | 2.5 ミリ Torr |
| ターゲット電力 | 3 k w       |
| マイクロ波電力 | 2 k w       |
| ドラム回転速度 | 40 r p m    |
| 附着速度    | 60 Å / 秒    |

本発明は、多層干渉フィルタ、不透明耐摩耗性被覆、透明耐摩耗性被覆、積層極薄コヒーレント構造(LUCS)、透明導電性被覆、その他、広範囲に適用することができる。これらの用途のうちいくつかについて、以下に簡単に説明する。

本発明に従って、錫ターゲット及びマイクロ波によって発生した補助プラズマを用いて、導電性酸化錫を附着させた。得られた被膜は、透明で、導電度 $10^{-4}$ オーム-cmであった。

本発明は、ランプ上にフィルタを附着させるのにも適している。例えば、可視域において透過性であり、約2μmまで赤外域において反射するフィルタを、白熱灯特にタングステンハロゲンランプのためのエネルギー装置として使用した。反射した赤外エネルギーは、低い入力電極において、フィラメント温度を所定のレベルに保つことによって、低コストで可視光を発生させる。このようなフィルタ及びランプは周知である。これらは、General Electric Co.によって量産され、米国特許第4,851,095号に記載されている。こ

これらのランプ用IR反射フィルタは、スパッタリングー活性化プラズマを通してランプを移動させる際に、適宜の補助装置によってランプを回転させることに



より、本発明に従って附着させることができる。フィルターを形成するための組合せ材料として、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 及び $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ を用いた。

多くの製品は、可視光域において高反射を、赤外域において透過をそれぞれ必要とするため、反射光は「低温」光である。例として、歯科用ミラー及び焦点にランプを取り付けた小型の放物線形反射器が挙げられる。いわゆるMR16型は後者の例である。これらは横方向に16/8インチ長の半放物線である。これは例えば、オーバーヘッドプロジェクターに使用される。本発明は、これらMR16を被覆するのに特に好適である。この高附着速度により、非常に安定した酸化物をこの製品に経済的に附着させることができる。

補助プラズマ発生器に結合した二つ以上のターゲットを使用することにより、ドラム回転速度及びスパッタ速度を制御して、異なる材料の極薄層を交互に容易に附着させることができる。例えば、6Åの $\text{SiO}_2$ 層と10Åの $\text{TiO}_2$ 層とを交互に積層して、総膜厚1μmとした構造を、ドラムの回転速度10rpm、並びにシリコンターゲット及びチタンターゲットの電力3kw及び5kwにおいて容易に作成できる。

図1に示すドラムの形状は、本発明を使用するのに有利な形態であるが、本発明はこれのみに限定されるものではない。米国特許第4,851,095号のいずれの形態にも、本発

明を有利に適用することができる。

例えば、基板を取り付けた回転ドラム2の内側の、スパッタターゲット5に連結される補助プラズマ発生装置6を図9に示す。別の例として、基板を取り付けたドラム2の内側及び外側の、連結された補助装置6とスパッタターゲット5を図10に示す。

図11は、新規な「ドーナツ」形状を示し、真空室1は円筒形内側及び外側真空壁1を有し、結合された補助装置6とスパッタターゲット5が壁1に取り付けられている。このような形態により、ドラムの内側又は外側のどちらに指向した基板をも被覆することができるため、負荷サイズを有効に2倍とすることができる。

【図1】

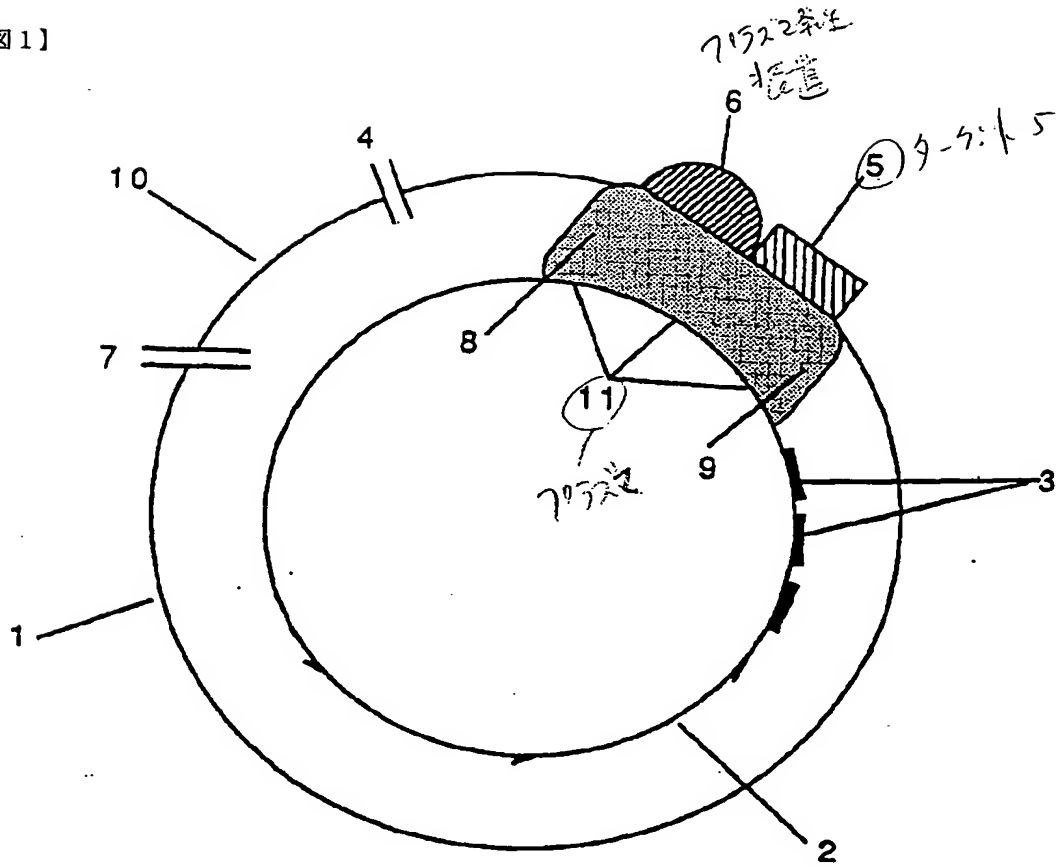


Figure 1

【図2】

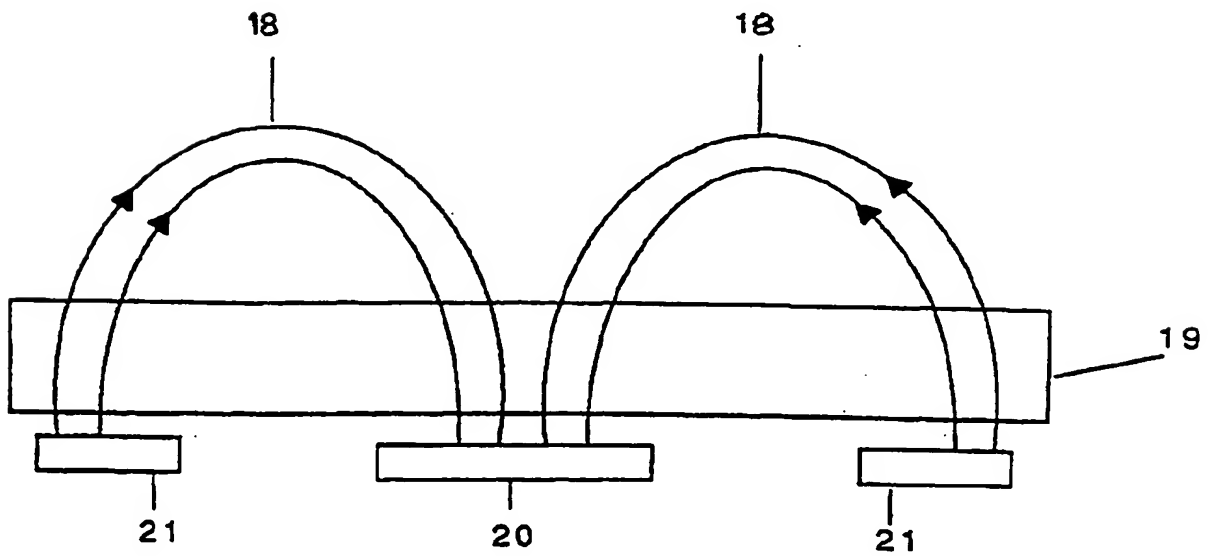


Figure 2

【图3】

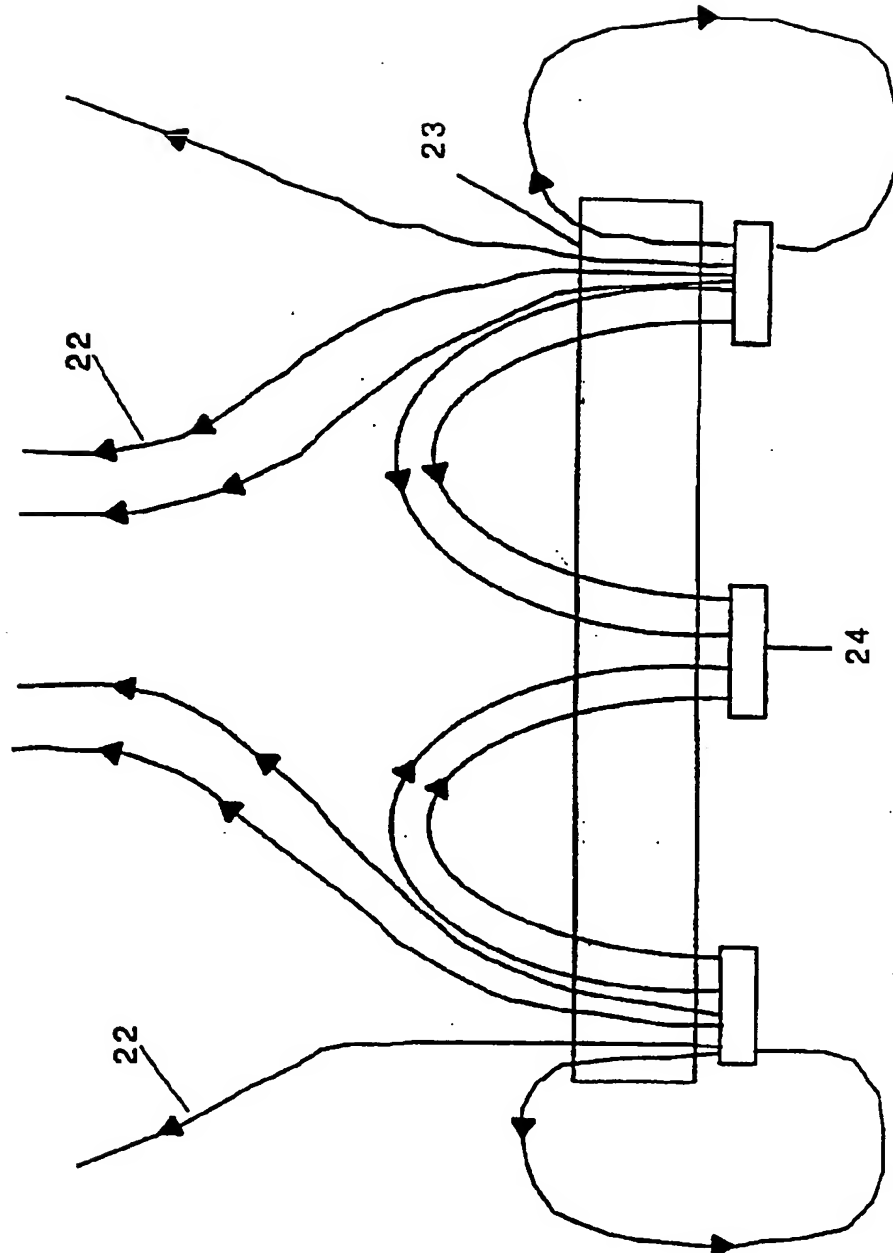


Figure 3

【図4】

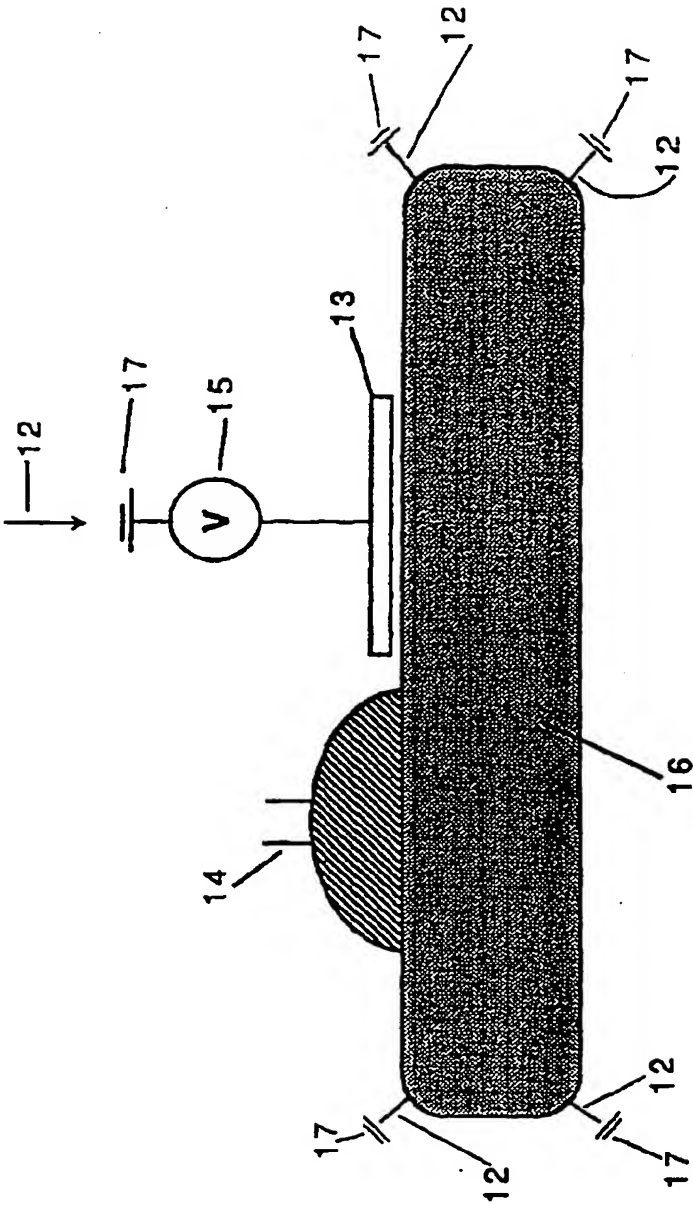
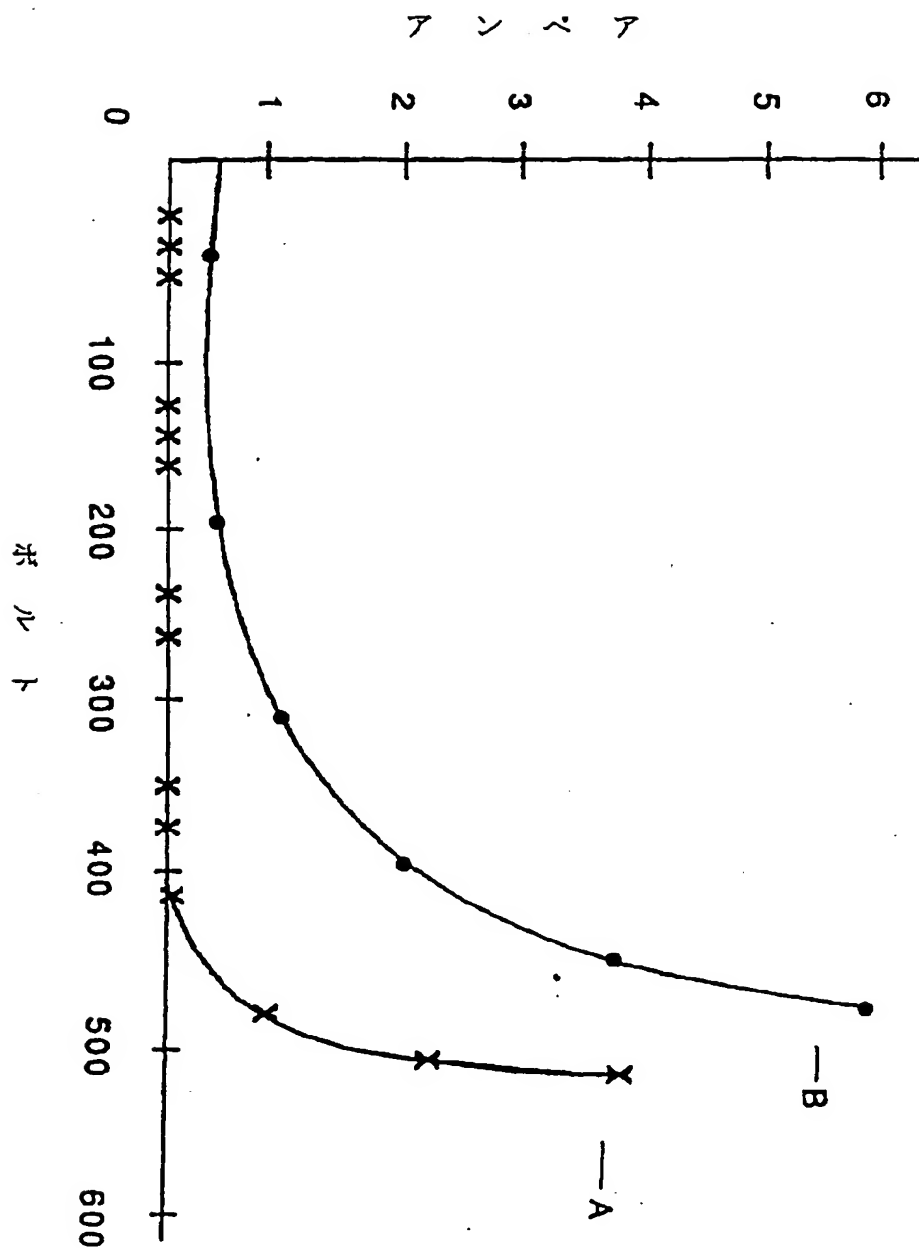


Figure 4



【図5】

図5

【図6】

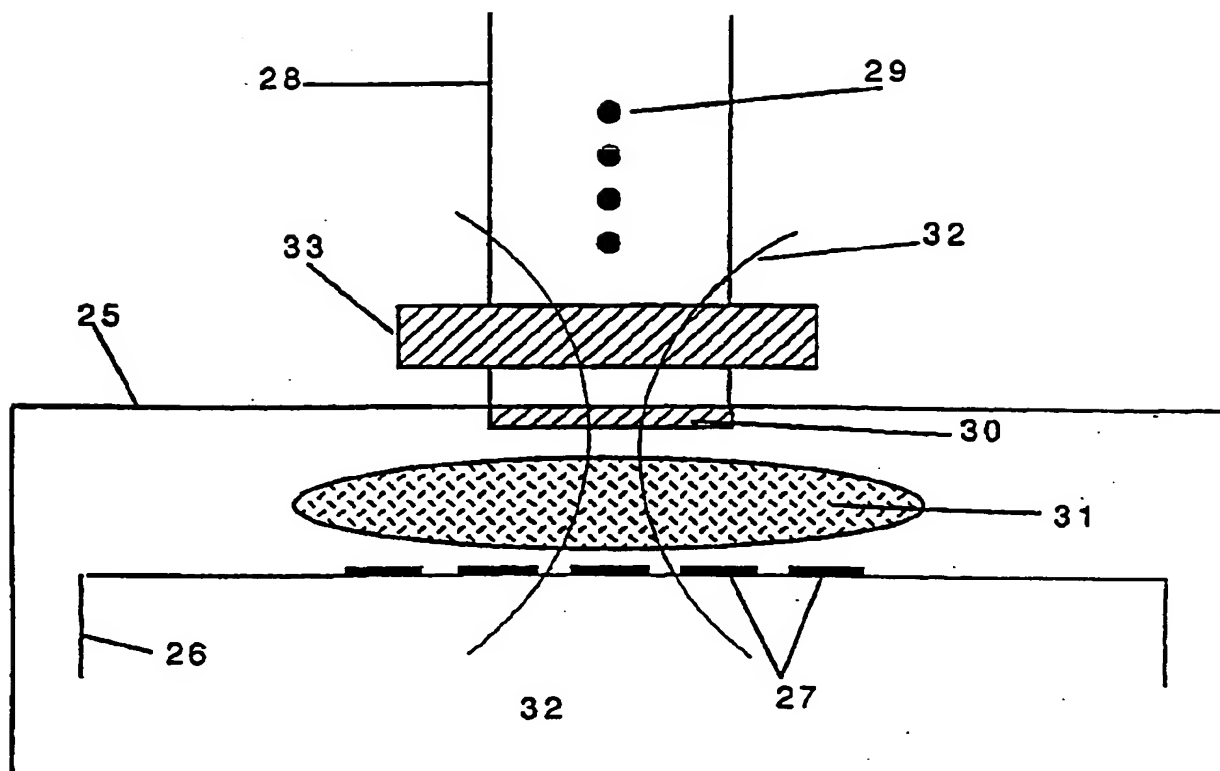


Figure 6

【図7】

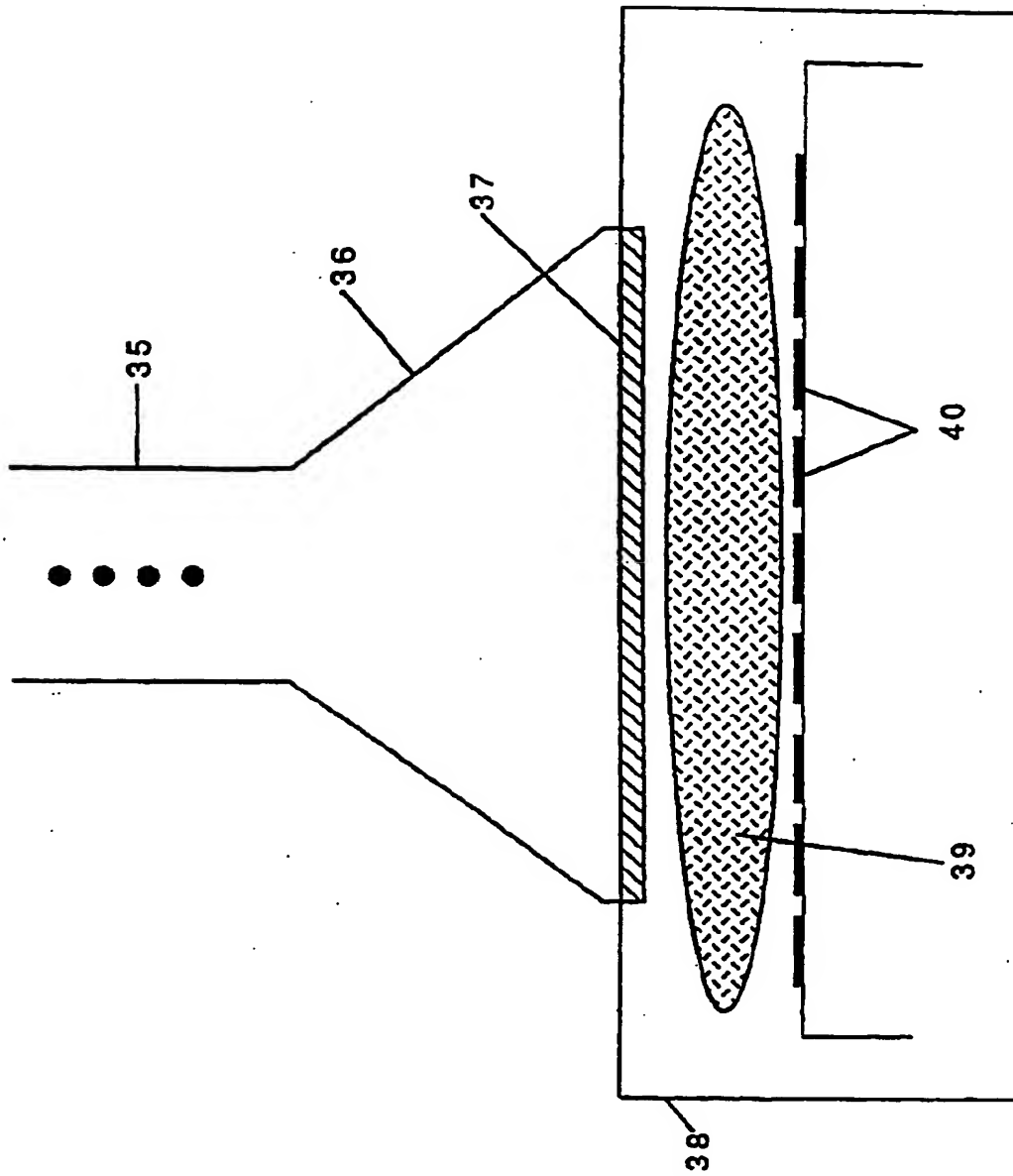


Figure 7

【図8】

| <u>電圧V</u><br>(ボルト) | <u>収量Y</u><br>(原子/イオン) | <u><math>1.85 \times 10^{-2} V^{1/2}</math></u> |
|---------------------|------------------------|---|
| 200                 | 0.2                    | 0.3   |
| 600                 | 0.5                    | 0.5   |
| 1000                | 0.6                    | 0.6   |
| 2000                | 0.9                    | 0.8   |
| 5000                | 1.4                    | 1.3   |

図 8



【図9】

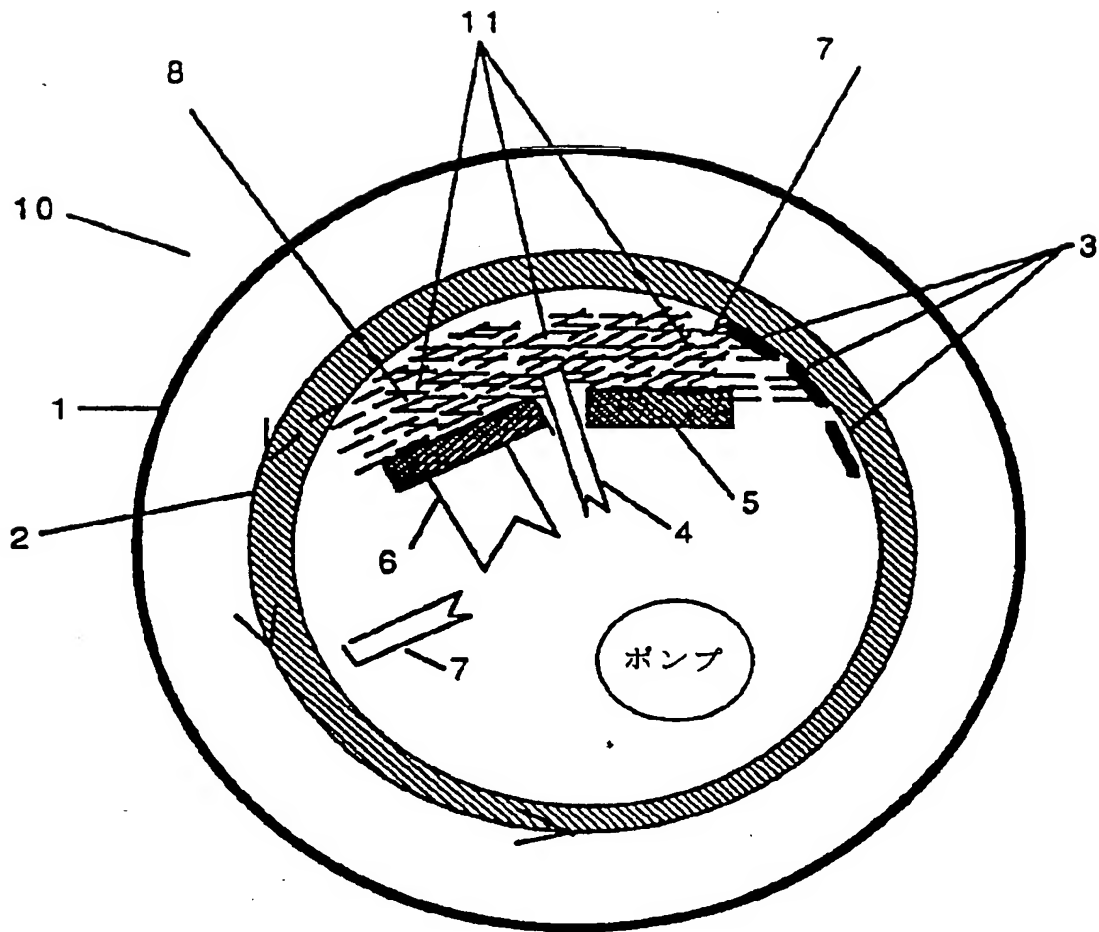


図 9

【図10】

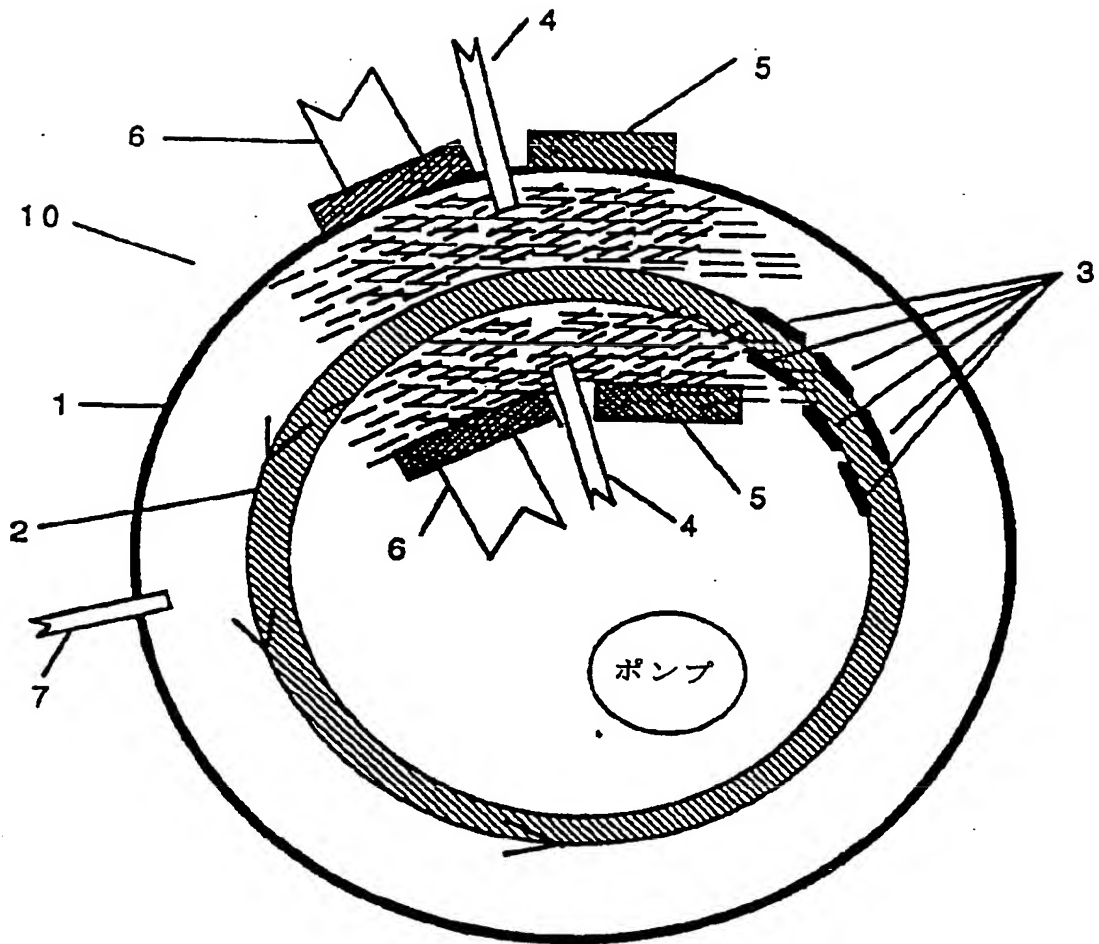


図 1 0

【図11】

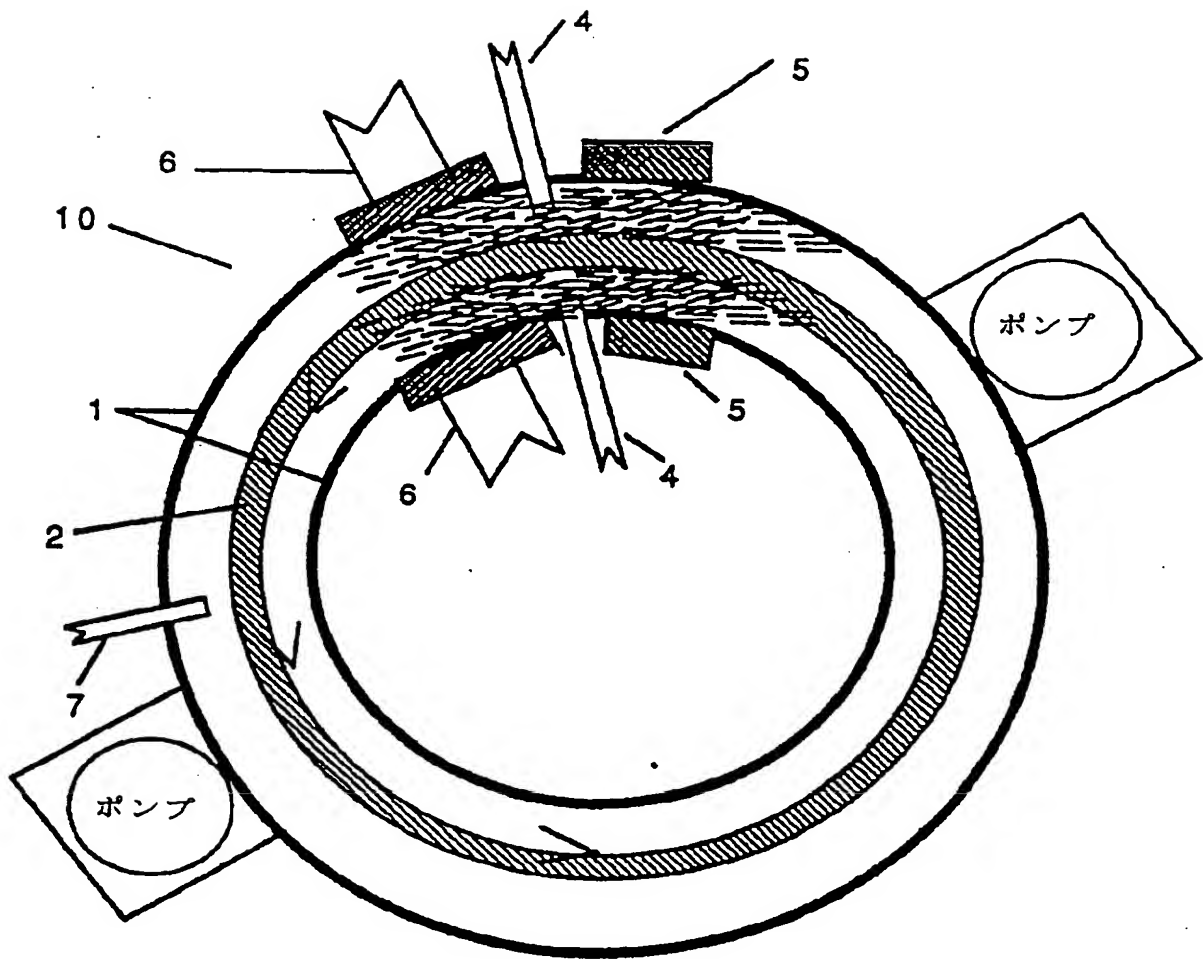
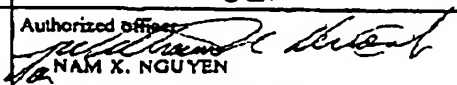


図 1 1

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/06908

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(5) : C23C 14/34<br>US CL : 204/298.23, 298.26<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
|---|--|---|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 204/298.06, 298.16, 298.17, 298.18, 298.19, 298.20, 298.21, 298.23, 298.24, 298.26, 298.27, 298.28<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>none<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>none  |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.   |
| X   | US,A, 4,990,229, (Campbell et al.), 05 February 1991, see figures 14-16.           | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86.   |
| X   | US,A, 5,122,252, (Latz et al.), 16 June 1992. see figures 1-2                      | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86.   |
| X   | US,A, 4,492,620, (Matsuo et al.), 08 January 1985, see figures 4, 6, 8.            | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86.   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"Z" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>29 AUGUST 1994   |  | Date of mailing of the international search report<br>20 SEP 1994   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-3330   |  | Authorized officer<br><br>NAM X. NGUYEN<br>Telephone No. (703) 305-3322 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/06908

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |   |
|---|--|---|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                   | Relevant to claim No.                           |
| X   | US,A, 4,721,553 (Sato et al.), 26 January 1988, see figures 1-14.                                    | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86. |
| X   | US,A, 4,851,095 (Scobey et al.), 25 July 1989, see figures 1, 8-10, 18-21 and column 9, lines 20-25. | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86. |
| X   | US.A. 4,885,070, (Campbell et al.), 05 December 1989, see figures 1-9.                               | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86. |
| X   | US,A, 4,911,814, (Matsuoka et al.), 27 March 1990, see figures 2, 7, 9, 13-14 and 18-21              | 1-14, 16-22, 24-41, 43-49, 51, 53-74 and 76-86. |
| Y   | US,A, 4,466,877, (McKelvey), 21 August 1984, see figures 1-2.  | 15 and 42                                       |
| Y   | US,A, 4,798,663, (Herklotz et al.), 17 January 1989, see figures 1-2.                                | 25 and 52                                       |
| Y   | US,A, 4,560,462, (Radford et al.), 24 December 1985, see figure 5                                    | 23, 50 and 75                                   |